

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-3-25-36>

УДК 539.2

ХИМИЧЕСКОЕ КОНТАКТНО-ОБМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК

**А. В. Бондаренко¹, А. К. Даулетбекова², А. А. Бурко¹, Д. Д. Лапутько¹, А. А. Шапель¹, В. М. Кошкарлова¹,
А. Т. Акилбеков², Д. А. Джунисбекова^{2*}, А. А. Абдрахметова², З. К. Баймуханов²**

¹ *Лаборатория «Прикладная плазмоника», Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь*

² *НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан*

* E-mail для контактов: diana911115@gmail.com

Исследованы закономерности химического контактно-обменного осаждения тонких плёнок меди на пористый кремний. Для осаждения меди использованы водные и водно-спиртовые растворы сернокислой меди с добавками фтористоводородной кислоты. Определено оптимальное соотношение концентраций компонентов раствора, позволяющее контролировать кинетику процесса осаждения и получать блестящие плёнки меди с хорошей адгезией к кремниевой подложке.

Установлено, что на пористый кремний медь осаждается в виде плёнки, состоящей из зёрен микро- и нанометрового размера. Плотность упаковки и размер зёрен меди определяются как временем осаждения, так и диаметром пор пористого кремния. Показано, что при пористости до 10% зарождение медных зёрен происходит только на вершинах кремниевых нанокристаллитов матрицы пористого кремния. Увеличение пористости приводит к одновременному зарождению зёрен меди на внутренней поверхности каналов пор и вершинах кремниевых нанокристаллитов. Зарегистрированы спектры отражения нанокомпозитных плёнок. Установлено, что максимальная интенсивность полосы поглощения, обусловленная поверхностным плазмонным резонансом, характерна для плёнки, осаждённой в течение 5 минут из спиртосодержащего раствора на пористый кремний, который сформирован на пластине КЭС-0,01 (111). Таким образом, варьируя размерами пор пористого слоя и условиями осаждения, можно изготавливать различные типы тонкопленочных нанокомпозитных структур из кремния и меди, перспективные для применения в качестве функциональных наноматериалов электроники и фотоники.

Ключевые слова: пористый кремний, химическое контактно-обменное осаждение, наночастицы меди, поверхностный плазмонный резонанс, нанокompозитные плёнки.

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) является одним из перспективных функциональных наноматериалов электроники и фотоники. ПК может быть изготовлен методом электрохимического травления монокристаллического кремния в растворах на основе фтористоводородной кислоты, влекущего за собой образование многочисленных пор нанометровых размеров в кремниевой подложке [1–3].

Первоначально ПК использовался в микроэлектронике исключительно в качестве изолирующего материала [4]. Позже было обнаружено, что ПК, в отличие от монокристаллического, может вести себя как прямозонный полупроводник, демонстрируя интенсивную фото- и электролюминесценцию [5–7]. Этот эффект привлекателен с точки зрения создания светоизлучающих приборов, интегрированных с другими электронными компонентами на кремниевой подложке [8–10]. Широкие возможности применения существуют у ПК в биомедицине благодаря его биосовместимости [10, 11] и фотовольтаике в связи с его хорошо выраженными антиотражающими свойствами [13].

Кроме того, ПК часто используется в качестве матрицы для осаждения металлов с целью создания нанокompозитных структур, которые обладают

свойствами, нехарактерными для монокристаллического кремния [14, 15]. ПК при этом играет роль не только формообразующей подложки, но и частично определяет физические, электрические и оптические свойства нанокompозита. Причем структурными параметрами ПК можно легко управлять путем варьирования типа исходного монокристаллического кремния и условий электрохимического травления. Одним из наиболее интересных металлов для интеграции с кремнием является медь в силу её высокой электропроводности [16], выраженных плазмонных свойств [17, 18] и антибактериальной активности [19, 20].

Для осаждения меди на ПК можно использовать вакуумные методы: термическое испарение, катодное, магнетронное или плазменное напыление. Основным недостатком таких методов является невозможность глубокого проникновения меди в ПК. Также к недостаткам вакуумных технологий относятся их энергоёмкость, необходимость применения дорогостоящего оборудования и специальных площадей. Поэтому для формирования нанокompозитов медь/ПК больше подходят методы осаждения меди из жидких растворов, в частности, химическое контактно-обменное осаждение. Данный метод основан на реакции замещения атомов кремния атомами

осаждаемого металла. Это типичный процесс так называемого коррозионного растворения кремния под воздействием окисляющего агента в виде ионов металла с положительным окислительно-восстановительным потенциалом. При этом сопряжённая с окислением кремния реакция восстановления металла приводит к его осаждению. В качестве травителя для удаления SiO_2 , образующегося под покрытием из металла, используют фтористоводородную кислоту (HF) [21]. Принципиально важным достоинством подобного метода является возможность получения развитого и проникающего вглубь пористого слоя металлического контакта. Также среди его преимуществ следует выделить простоту и дешевизну, низкую температуру процесса и возможность селективного осаждения металлов.

В настоящей работе установлены закономерности химического контактно-обменного осаждения меди на поверхность образцов ПК, а также выполнен анализ морфологии и оптических параметров полученных нанокompозитных плёнок. Результаты исследований представляют интерес для разработки технологии формирования функциональных покрытий с плазмонными свойствами для устройств электроники и фотоники.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика формирования пористого кремния

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм, легированного сурьмой, с удельным сопротивлением $\rho = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентациями (111) и (100). Пластины нарезались на образцы размером $3,5 \times 3,5 \text{ см}^2$. Предварительная очистка поверхности кремниевых пластин от органических загрязнений проводилась путем их выдержки в течение 5 минут в смеси из насыщенного раствора CrO_3 и концентрированной H_2SO_4 . После этого они трижды промывались дистиллированной водой в течение 60 секунд и высушивались методом центрифугирования. Формирование ПК осуществлялось методом электрохимического травления (анодной обработки) монокристаллического кремния в водно-спиртовом растворе HF при помощи потенцио/гальваностата AUTOLAB PGSTAT302. Непосредственно перед анодной обработкой каждый образец кремниевой пластины погружался на 30 секунд в водный раствор HF (4,5 %) для удаления слоя естественного оксида кремния SiO_2 . Затем образец размещался в электролитической ячейке с площадью активного отверстия 3 см^2 . Контакт к задней стороне образца кремниевой пластины служил спектрально чистый графитовый диск. Катод представлял собой спираль из платиновой проволоки. Для формирования ПК был использован электролит, состоящий из HF (45%), H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, смешанных в объёмном соотношении 1:3:1. Анодная обработка для пластин с ориентацией (100) проводилась при плотности тока 20, 40, 53, 80 и

100 мА/см^2 в течение различных периодов времени, для пластин с ориентацией (111) – при $j = 80 \text{ мА/см}^2$ в течение 115 секунд. По завершении процесса электрохимического травления ячейка с образцом трижды промывалась в течение 60 секунд в дистиллированной воде и один раз в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в течение 30 секунд. Затем образец извлекался из ячейки и высушивался методом центрифугирования для дальнейшего анализа структурных параметров пористого слоя либо производилось осаждение меди на поверхность ПК.

Химическое контактно-обменное осаждение меди на пористый кремний

Как было упомянуто ранее, формирование нанокompозитных структур медь/ПК осуществлялось с использованием метода химического контактно-обменного осаждения. Для этого в ячейку с образцом ПК заливался водный раствор 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HF (45 %), смешанные в объёмном соотношении 100:1 (бесспиртовой раствор). Время выдержки образцов в бесспиртовом растворе варьировалось от 1 до 5 минут. Кроме того, была проведена серия аналогичных экспериментов по осаждению меди в ПК из раствора, состоявшего из водного раствора 0,025 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HF (45 %) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, смешанных в объёмном соотношении 100:1:4 (спиртовой раствор). Добавление спирта способствовало улучшению смачиваемости поверхности ПК раствором, а следовательно, более быстрому обмену реагентов в процессе химического осаждения меди. После выдержки образцов в растворе для осаждения меди они извлекались из ячейки, промывались в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в течение 60 секунд, а затем высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Анализ структуры и оптических параметров экспериментальных образцов

Пористость ПК определялась гравиметрическим методом при помощи микроаналитических электронных весов Sartorius CP225D, обеспечивающих инструментальную погрешность измерений не более 10 мкг. Для расчета использовалась формула:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{Si}} \cdot S \cdot d} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – масса образца до анодной обработки, г; m_2 – масса образца после анодной обработки, г; S – площадь поверхности образца пластины кремния, подвергнутого анодированию, см^2 ; d – толщина ПК, см; ρ_{Si} – плотность исходного монокристаллического кремния, г/см^3 .

При этом гравиметрические измерения проводились для трех образцов, изготовленных при одинаковых условиях, что позволило определить среднее значение пористости и его девиацию.

Морфология и структура экспериментальных образцов были изучены при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi-4800.

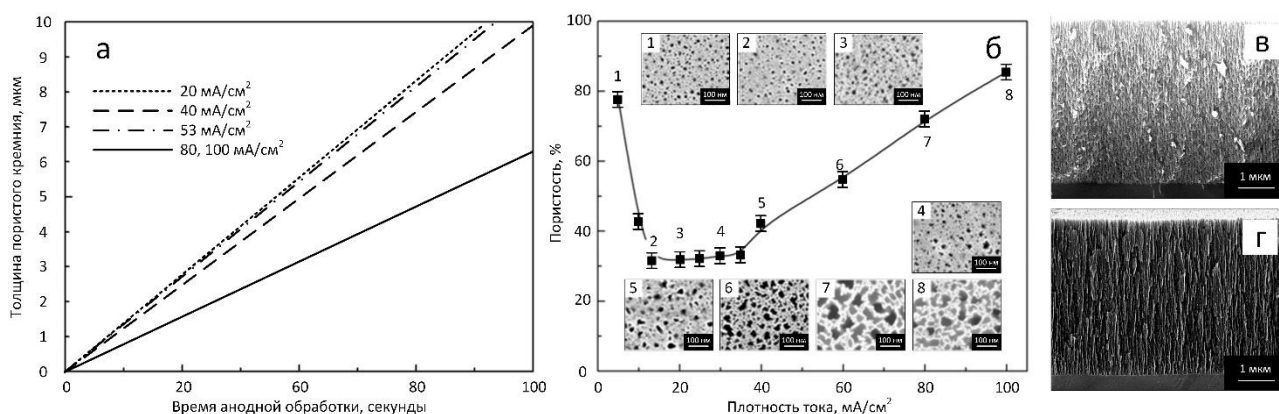


Рисунок 1. Результаты анализа кинетики роста и структурных параметров ПК: графические зависимости толщины слоя ПК/КЭС-0,01 (100) от времени анодной обработки (а); графическая зависимость пористости ПК от плотности анодного тока и СЭМ изображения поверхности соответствующих образцов (б); СЭМ изображения поперечных сколов образцов ПК/КЭС-0,01 (100) и ПК/КЭС-0,01 (111) соответственно (в, г)

Анализ структурных параметров образцов проводился по их СЭМ изображениям при помощи программного обеспечения Image J.

Фазовый и элементный составы экспериментальных образцов были определены рентгеноструктурным анализом на установке ДРОН-3.

Для анализа оптических свойств наноккомпозитов медь/ПК были зарегистрированы их спектры отражения при помощи спектрофотометра МС 122. Спектральный диапазон измерений составил от 200 до 1100 нм с номинальной ступенью квантования 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика роста и структурные параметры пористого кремния

На рисунке 1 (а) представлены зависимости толщины слоев ПК/КЭС-0,01 (100), приготовленных при различных плотностях тока, от времени анодной обработки. Все зависимости носят линейный характер, что хорошо согласуется с данными, полученными другими научными коллективами [22]. С повышением плотности анодного тока угол наклона прямых $d_{\text{ПК}} = f(t)$ по отношению к оси времени увеличивается, что указывает на ускорение процесса протравливания кремния, сопряженного с образованием ПК. Линейность графиков $d_{\text{ПК}} = f(t)$ свидетельствует о постоянстве скорости формирования ПК для любого значения j в исследованном диапазоне. Этот факт говорит об одинаковом приращении толщины слоя ПК при неизменной плотности тока за равные промежутки времени.

Для структурных исследований было изготовлено несколько кремниевых подложек с ПК, пористость слоёв которого варьировалась. Время анодной обработки подбиралось таким образом, чтобы толщина пористого слоя на всех образцах была одинаковой и составляла $4,5 \pm 0,5$ мкм. Это было необходимо для установления вероятности изменения пористости на различных глубинах ПК. Данные по влиянию j на пористость ПК, а также СЭМ изображения поверхности

соответствующих образцов представлены на рисунке 1 (б). Видно, что в диапазоне плотностей анодного тока от 3 до 100 мА/см² формируются слои с пористостью от $32 \pm 2\%$ (образец 2) до $85 \pm 2\%$ (образец 8). Необходимо отметить, что девиация пористости по результатам гравиметрических измерений составила $\pm 2\%$ для всех образцов ПК. Интересен тот факт, что ПК с одинаковой пористостью можно получать при различных j . Например, слой с пористостью $60 \pm 2\%$ образуется при плотностях анодного тока 10 и 60 мА/см².

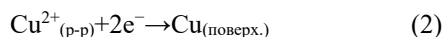
При изучении внутренней структуры ПК были проанализированы СЭМ фотографии поперечных сколов экспериментальных образцов, примеры которых представлены на рисунке 1 (в, г) для случаев ПК с пористостью $72 \pm 2\%$ (плотность тока – 80 мА/см²) и $85 \pm 2\%$ (плотность тока – 100 мА/см²), полученных в пластинах кремния КЭС-0,01 с ориентацией (111) и (100) соответственно. Несмотря на различие кристаллографических ориентаций, слои ПК имеют похожую структуру. Таким образом, при использованных плотностях тока ориентация исходной пластины кремния не влияет значительным образом на структурные параметры ПК. Было также установлено, при низких плотностях тока (до 15 мА/см²) ПК имеет древовидную структуру с невыраженным направлением роста каналов пор. Переход к менее разветвленной структуре происходит в диапазоне плотностей токов от 15 до 25 мА/см². При более высоких значениях j наблюдается формирование ПК, образованного упорядоченным массивом каналов пор, направление роста которых идет перпендикулярно от поверхности в глубину пластины кремния. Причем степень разветвленности стенок пор уменьшается с повышением плотности тока. Для установления возможной причины наблюдаемых различий в структуре слоев ПК, получаемых при низких и высоких плотностях анодного тока, необходимо вернуться к рисунку 1 (б). При его анализе становится понятно, что зависи-

мость пористости ПК от j условна разделена на две составляющие. Первая – участок низких плотностей тока – обусловлена протеканием как слабого электрохимического травления кремния, так и химического растворения стенок пор, обуславливающего их разветвление. Вторая составляющая больше связана с высокими плотностями анодного тока и сопровождается преимущественно электрохимическим травлением кремния, приводящего к формированию основного канала поры, направленного вертикально в них. На втором участке скорость электрохимического травления в донной части пор существенно превышает скорость химического растворения кремния на стенках каналов пор.

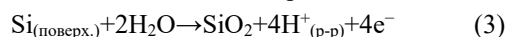
Для всех образцов ПК на низкоомных кремниевых подложках электронного типа проводимости (КЭС-0,01), полученных при плотности тока 20–100 мА/см², была характерна структура, представленная на рисунке 1 (в, г). При этом средний эквивалентный диаметр пор составил 50±40 нм. Таким образом, экспериментально установлено, что ПК, получаемый в указанных режимах, относится к мезопористому материалу.

Механизм химического контактно-обменного осаждения меди на пористый кремний

Рассмотрим механизм химического контактно-обменного осаждения меди на ПК. Известно, что восстановление катионов меди до атомарной формы происходит за счет присоединения электронов:



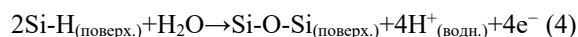
Источниками электронов восстановления при использовании подложек на основе кремния являются непосредственно атомы кремния. Благодаря положительному редокс-потенциалу меди, катионы этого металла способны окислять поверхность кремния, забирая у него электроны. Поэтому при погружении кремния в водные растворы солей меди происходит одновременное восстановление атомов металла (2) и образование под ними диоксида кремния:



Длительная выдержка монокристаллического кремния в водных растворах солей меди обуславливает формирование сплошного слоя диоксида кремния, который препятствует контакту реагентов из раствора и атомов кремния, что приводит к прекращению восстановления металла. Это ограничивает количество и равномерность распределения осадка на подложке даже при высокой концентрации катионов меди в исходном растворе.

В случае применения ПК значительный вклад в процесс восстановления атомов меди вносит присутствие на его развитой поверхности Si-H_x групп, которые возникают в результате гидратирования связей атомов кремния, оборванных в процессе электрохимического вытравливания пор. Si-H_x группы характеризуются повышенной реакционной активностью и

легко окисляются, также поставляя электроны для восстановления меди:



Таким образом, ПК играет роль не только одной из самых подходящих для создания нанокмпозитов формообразующей подложки, но и является источником гораздо большего числа центров зарождения частиц меди по сравнению с монокристаллическим кремнием. Это позволяет равномерно осажда́ть медь в заданном объеме, необходимом для создания нанокмпозитных структур.

Изучение поверхности экспериментальных образцов, детально описанное ниже показало, что после осаждения меди на внешнюю поверхность ПК (верхние участки кремниевых элементов) формируется плёнка, состоящая из наночастиц.

Фазовый и элементный составы нанокмпозитов медь/пористый кремний

Анализ морфологии ПК после осаждения меди требовал в первую очередь исследования фазового и элементного составов экспериментальных образцов, определить которые позволяет метод рентгеновской дифрактометрии. На рисунке 2 представлены дифрактограммы, характерные для подложек ПК/КЭС-0,01, выдержанных в растворе для осаждения меди в течение различных периодов времени.

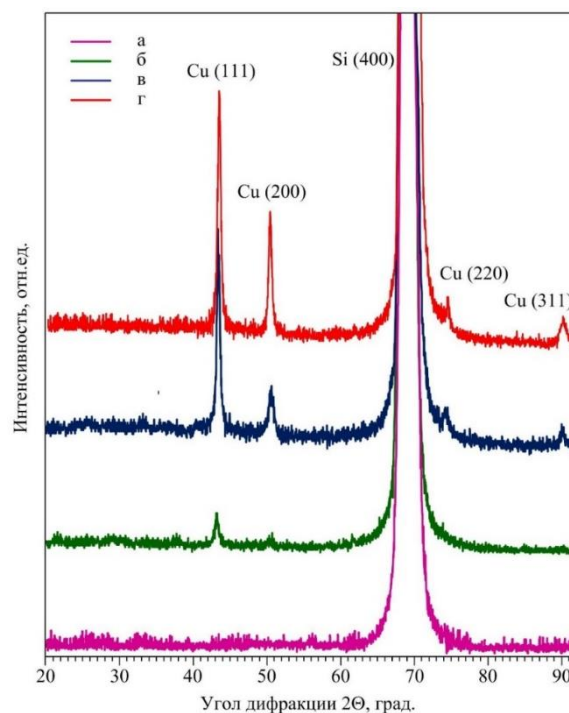


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов ПК (а) до и после их выдержки в спиртовом растворе для химического контактно-обменного осаждения меди в течение 1 (б), 3 (в) и 5 (г) минут

В частности, рассмотрены примеры слоев ПК с пористостью 72±2% после их выдержки в спиртовом растворе для осаждения меди в течение 0, 1, 3 и 5

минут при температуре 20 °С. Ориентация пластины кремния соответствовала (100). Очевидно, что в процессе химического контактно-обменного осаждения на поверхности ПК сформировался поликристаллический осадок из меди. Это подтверждается наличием рефлексов, характерных для кристаллов меди с ориентацией (111), (200), (220), и (311). На всех дифрактограммах также присутствовали рефлексы высокой интенсивности, свидетельствующие о кристаллографической ориентации подложек монокристаллического кремния. При этом важно отметить, что анализ интенсивности рефлексов кристаллов меди показал, что они растут преимущественно с ориентацией (111) независимо от типа исходной кремниевой пластины.

Кинетика химического контактно-обменного осаждения меди и структура нанокomпозитов медь/пористый кремний

Рассмотрим процесс химического контактно-обменного осаждения меди на внешнюю поверхность ПК. На рисунке 3 (а, б) представлены СЭМ изображения поверхности образцов ПК, полученных на пластинах КЭС-0,01 (100), выдержанных в спиртовом растворе. Видно, что для начальной стадии осаждения металла характерно формирование на поверхности ПК его отдельных наночастиц, которые образуют цепочки (рисунок 3 (а)). При этом формирование цепочек происходит на краях пор, что подтверждает факт повышенной реакционной активности областей нарушенной структуры кремния.

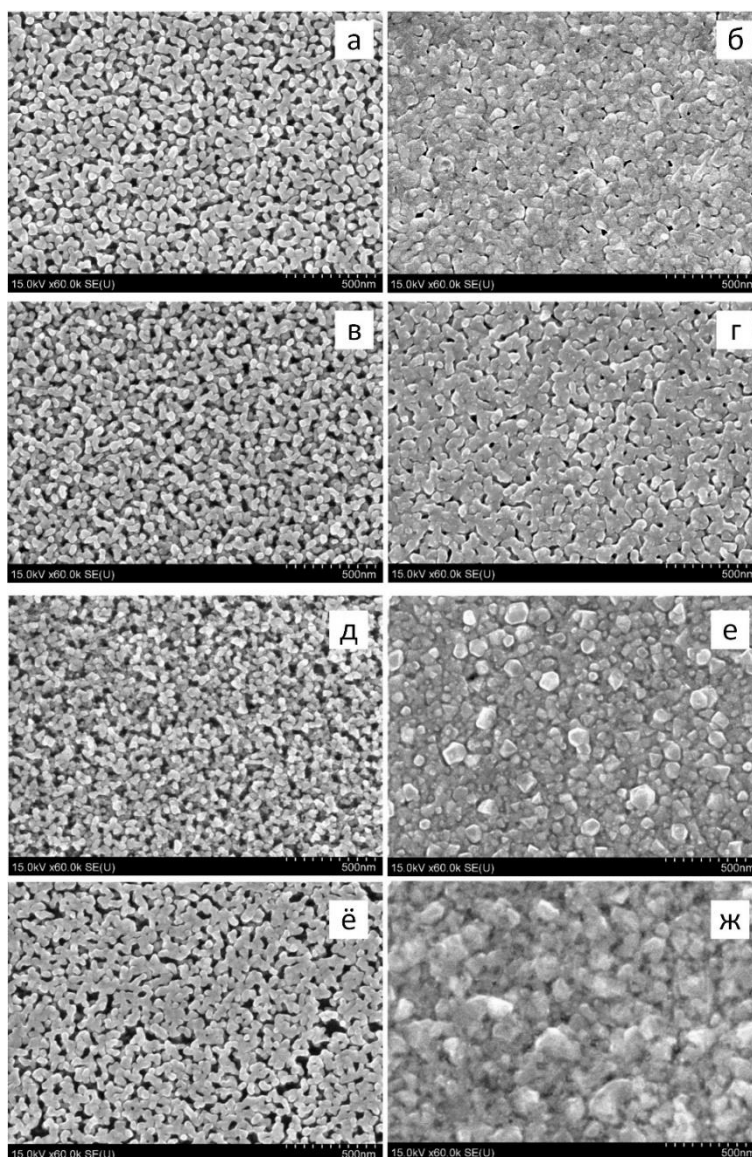


Рисунок 3. СЭМ изображения поверхности образцов ПК/КЭС-0,01 (100), выдержанных в спиртовом (а, б) и бесспиртовом (в, г) растворах для осаждения меди в течение 1 (а, в) и 4 (б, г) минут, и ПК/КЭС-0,01 (111), выдержанных в спиртовом (д, е) и бесспиртовом (ж, з) растворах для осаждения меди в течение 1 (а, в) и 5 (б, г) минут

Поперечный размер цепочек меди составляет от 10 до 30 нм (рисунок 3 (а)). Расстояние между ними колеблется в пределах от единиц до десятков нанометров.

Статистический анализ размеров наночастиц меди в цепочках показал, что их средний диаметр составил ~10 нм, а стандартное отклонение – 9 нм (рисунок 4 (а)). При дальнейшей выдержке образца в растворе, цепочки соединились между собой. Визуально структура, представленная на рисунке 3 (б), напоминает практически сплошную медную пленку, в которой не наблюдается отдельно расположенных частиц металла. Тем не менее, как видно из рисунка 4 (б), для этой структуры также был оценён средний размер составляющих её наночастиц меди, который незначительно увеличился в диаметре до ~15 нм. Стандартное отклонение также возросло до 13 нм.

Аналогичные исследования были выполнены для нанокompозитов, сформированных при использовании бесспиртового раствора. Это было сделано с целью изучить влияние спирта на морфологию покрытия из меди на ПК. СЭМ фотографии поверхности соответствующих образцов ПК представлены на рисунке 3 (в, г). Сравнительный анализ снимков структур, полученных в спиртовом и бесспиртовом растворах, показал, что на этапе образования цепочек из наночастиц меди спирт способствует увеличению их в диаметре. Как следует из гистограмм распределения наночастиц меди по размерам, в спиртовом растворе сформировались наночастицы размером 10,8 нм (рисунок 4 (а)), а в бесспиртовом – 6,7 нм (рисунок 4 (в)). Это обусловлено лучшим смачиванием поверхности образца в спиртовом растворе, которое приводит к более скорой коалесценции зародышей в наночастицы. Тем не менее, добавление спирта практически не влияет на поперечные размеры цепочек, которые остаются прежними. Следует отметить, что степень заполнения поверхности ПК наночастицами меди при малом времени осаждения сравнима для случаев со спиртовым и бесспиртовым растворами (рисунок 3 (а, в)). На следующем этапе слияния цепочек влияние спирта становится более очевидным. При сравнении СЭМ снимков поверхности образцов ПК, полученных на подложках ориентации (100), выдержанных в течении 4 минут в различных растворах (рисунок 3 (б, г)), можно сделать следующий вывод. С добавлением спирта в раствор для осаждения меди, расстояние между цепочками металла уменьшается, пленка становится более однородной, наблюдается почти полное смыкание частиц, что подтверждается описанными выше смачивающими свойствами спирта.

На следующем этапе изучения кинетики осаждения меди была рассмотрена серия образцов ПК/КЭС-0,01 (111), выдержанных в спиртовом растворе (рисунок 3 (д, е)). Видно, что на начальной стадии осаждения (рисунок 3 (д)) на поверхности ПК присутствуют наночастицы меди, размеры которых согласно оцен-

ке в программе Image J практически идентичны таковым на образцах с исходной ориентацией (100), как следует из рисунка 4 (в, г). Они также срослись между собой, но выраженных структур в виде цепочек не наблюдается. Необходимо отметить, что увеличилась степень заполнения поверхности, однако по-прежнему визуально заметно преимущественное расположение наночастиц по краям пор.

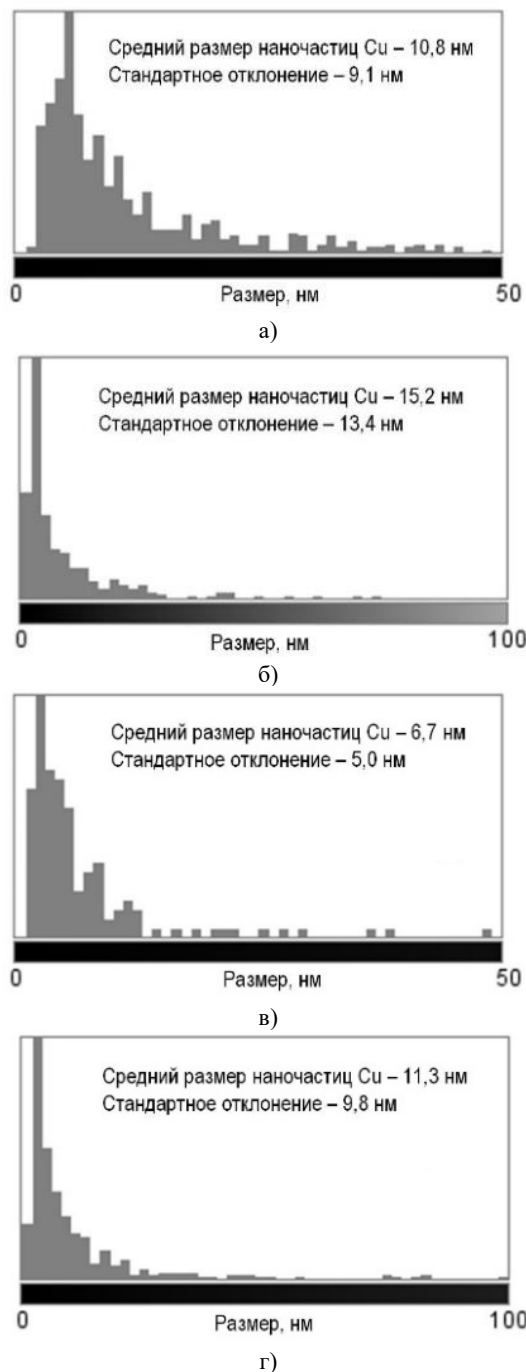


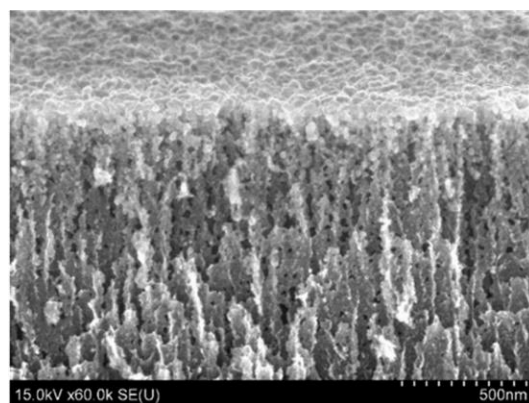
Рисунок 4. Гистограммы распределения наночастиц меди по размерам в образцах ПК/КЭС-0,01 (100), выдержанных в спиртовом (а, б) и бесспиртовом (в, г) растворах для осаждения меди в течение 1 (а, в) и 4 (б, г) минут

Рост степени заполнения наночастицами поверхности ПК можно объяснить разницей в значениях пористости для образцов с ориентациями (100) и (111) исходных подложек. Более длительный процесс осаждения обусловил срастание наночастиц меди в агломераты с достаточно ярко выраженной огранкой (рисунок 3 (е)). Ориентируясь только на СЭМ фотографию поверхности образца, трудно однозначно определить высоту агломератов, однако возможна оценка их поперечных размеров, которые варьируются в пределах от 50 до 90 нм. Размер агломератов меди в 2–3 раза больше, чем размеры сросшихся наночастиц несплошной пленки, представленной на рисунке 3 (д). Предположительно, при увеличении размеров наночастиц меди происходит их слияние между собой с образованием более крупного островка. В результате увеличения массы такого островка силы межатомного взаимодействия внутри них возрастают настолько, что позволяют им отделяться от соседних островков и частично от подложки, формируя агломерат с достаточно четкими гранями. На освободившейся поверхности ПК зарождаются и растут новые частицы меди.

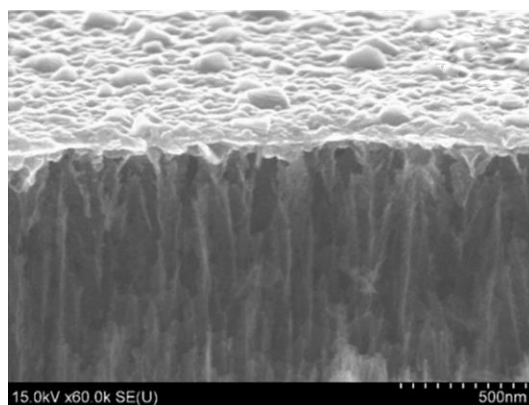
Для сравнительного анализа влияния спирта в растворе для осаждения меди на ПК, сформированный на подложках разных ориентаций, рассмотрим снимки поверхности (рисунок 3 (ё, ж)) образцов ПК/КЭС-0,01 (111), выдержанных в бесспиртовом растворе. Видно, что с увеличением времени осаждения частицы срослись, образовав агломераты, сформировавшие неоднородную пленку металла на поверхности ПК. Агломераты не имеют четких границ, их грани не выражены, средний поперечный размер составил ~100 нм. Таким образом, можно говорить о различии образцов медь/ПК, сформированных на подложках ориентацией (111) в спиртосодержащем и бесспиртовом растворах, что более явно следует из анализа рисунков 3 (е) и (ж). Добавление спирта в раствор вызывает сепарацию частиц по размерам, в результате чего образуется не сплошная пленка из крупных агломератов, характерная для бесспиртового раствора (рисунок 3 (е)), а состоящая из более мелких слившихся частиц размером 30 нм и вкрапленных агломератов с поперечным размером от 50 нм до 90 нм (рисунок 3 (ж)). Более детальному анализу следует также подвергнуть образцы нанокompозитных структур на основе ПК, сформированного на подложках с ориентациями (100) и (111) и выдержанного в спиртовом растворе в течение 4 минут. Снимки поверхности данных образцов, представленные на рисунке 3 (б, в) показывают следующее. На подложке ПК/КЭС-0,01 (100) формируется плёнка меди, состоящая из наночастиц, имеющих приблизительно одинаковый размер, в отличие от таковой на ПК/КЭС-0,01 (111), наночастицы меди в которой имеют больший разброс размеров. При этом в них можно выделить отдельные агломераты, которые обладают достаточно ярко выраженной огранкой.

Поперечный размер агломератов варьируется от 50 до 90 нм, а среднее значение их высоты составляет около 50 нм. Средний размер агломератов превышает размер остальных частиц, расположенных на поверхности ПК и образующих несплошную пленку, приблизительно в 3 раза.

Анализ СЭМ фотографий поверхности экспериментальных образцов не позволил выявить структурные особенности внутренней поверхности ПК после осаждения меди, а также объективно оценить форму и размеры частиц на внешней поверхности пористого слоя. В связи с этим возникла необходимость провести СЭМ анализ поперечных сколов образцов. На рисунке 5 представлены СЭМ фотографии сколов образцов медь/ПК, приготовленных в результате выдержки ПК в спиртовом растворе для осаждения меди.



а)



б)

Рисунок 5. СЭМ фотографии сколов образцов ПК, полученных в подложках с ориентацией (111), выдержанных в спиртовом растворе в течение 1 (а) и 5 (б) минут

Визуальная оценка снимком позволяет говорить о том, что медь осаждается на всю развитую поверхность ПК. Однако, на стенках пор количество частиц и их размеры значительно ниже, чем на наружной области кремниевого скелета ПК. Очевидно, это связано с диффузионными ограничениями, возникающими в результате высокого аспектного соотноше-

ния каналов пор и их наноразмерных диаметров, то есть ионы меди из раствора не проникают вглубь пор в таком количестве, которое обеспечило бы непрерывный рост частиц металла. Частицы меди на внешней поверхности ПК при выдержке 5 минут располагаются в большинстве случаев во входах в каналы пор. Высота большинства агломератов, сформированных в результате длительного осаждения, составляет 50 нм. Необходимо отметить, что в стенках пор образца на основе кремния (111) наблюдаются нанометровые отверстия в отличие от образца, изготовленного из кремния (100). Кроме того, ориентация (111), способствующая формированию более разветвленной сети пор, позволила добиться лучшего проникновения наночастиц меди в пористый слой, о чем свидетельствует анализ сколов образцов. Очевидно, что осаждение меди на стенки пор привело в свою очередь к их протравливанию, которое не было характерно для образца (100).

Оптические свойства

Плазмонные свойства обуславливаются сильными локальными электромагнитными полями, которые возникают вблизи металлических наноструктур. При этом на определенных длинах волн наблюдается поверхностный плазмонный резонанс (ППР), приводящий к существенному (резонансному) усилению поглощения/рассеяния падающего излучения.

Рассмотрим оптические свойства образцов нанокompозитных структур медь/ПК, полученных при различных условиях формирования. Максимальные времена осаждения 4 и 5 минут были выбраны, исходя из критических параметров (толщина и плотность) осаждаемых плёнок меди. Момент достижения критических параметров определялся опытным путем: при указанных временах осаждения происходило отслаивание плёнок меди от поверхности ПК. Их толщина при этом составляла около 300 нм, а плотность приближалась по значению к плотности массивной меди. Параметры плёнок при этом принимались за критические. Отслаивание было обусловлено расположением частиц в структуре ПК. По СЭМ фотографиям было видно, что практически все частицы размещаются на поверхности ПК, что связано с диффузионными ограничениями для реагентов раствора внутри узких и длинных каналов пор. С течением времени силы межатомного взаимодействия внутри частиц медной плёнки возрастают настолько, что она отделяется от подложки. Возрастание сил межатомного взаимодействия является следствием роста и смыкания островков меди (а следовательно, утолщением и уплотнением пленки меди) с увеличением времени осаждения.

На рисунке 6 показаны спектры отражения образцов нанокompозитных структур медь/ПК, изготовленных в растворе без добавления спирта.

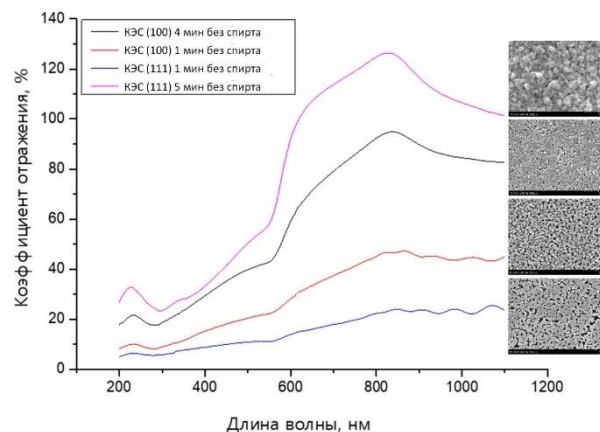


Рисунок 6. Спектры отражения и соответствующие СЭМ изображения поверхности образцов нанокompозитных структур медь/ПК, полученные путем химического осаждения меди на ПК из бесспиртового раствора

Из рисунка 6 следует, что на всех спектрах отражения присутствуют полосы поглощения на длинах волн падающего излучения 250 – 350 нм и 550 – 590 нм. Природа полосы поглощения в УФ-диапазоне может быть объяснена химическими превращениями спирта, в котором промывались образцы после осаждения меди [23]. Вторая полоса поглощения является следствием проявления ППР [24]. Причем, наиболее выражен ППР для образца нанокompозитной структуры медь/ПК/Si (100). Для образцов, полученных при малых временах осаждения характерно присутствие полос интерференции в ближнем ИК-диапазоне. Для того, чтобы объяснить наблюдаемые явления обратимся к СЭМ изображениям поверхности соответствующих образцов на вставке в рисунок 6. В начале процесса осаждения на поверхности ПК образуются маленькие островки, которые затем объединяются в цепочки. Несмотря на то, что размер островков в цепочках (около 50 нм) должен способствовать сильному ППР, для соответствующих образцов не наблюдается максимум поглощения в диапазоне 550–590 нм. Это обусловлено тем, что расстояние между островками меди превышает 50 нм. В то время как для максимального ППР желательно более близкое расположение островков (около 2 нм), при котором возникает эффект «горячей точки» или «светящегося острия» в местах их близкого расположения [25]. Именно поэтому для структуры медь/ПК/КЭС-0,01 (100), полученной в течение 4 минут осаждения металла из раствора без спирта, на которой присутствуют близко расположенные островки меди, характерно проявление наиболее сильного ППР. Интерференционные полосы на спектрах образцов, полученных в течение 1 минуты осаждения меди, могут быть обусловлены влиянием ниже лежащего ПК, так как островки меди не полностью его покрывают.

Далее для сравнительного анализа оценили спектры отражения образцов с временем осаждения в спиртовом растворе (рисунок 7).

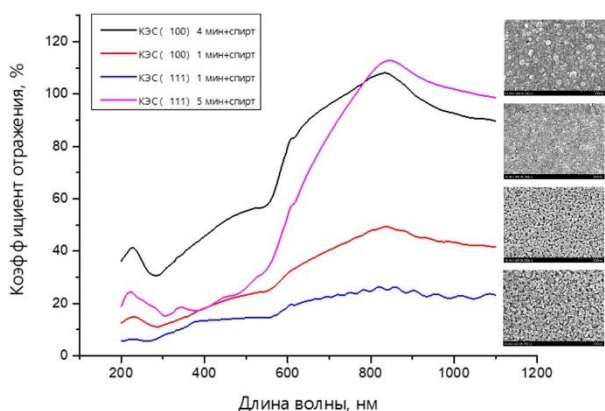


Рисунок 7. Спектры отражения и соответствующие СЭМ изображения поверхности образцов нанокompозитных структур медь/ПК, полученные путем химического осаждения меди на ПК из спиртового раствора

Рассмотрев спектры отражения образцов, выдержанных в спиртовом растворе, легко заметить, что они имеют в интервале 250–350 нм провал, который возникает по причине химической модификации остатков спирта на поверхности плёнок. Кроме того, на спектрах отражения образцов с ориентациями (100) и (111), полученных в спиртовом растворе при времени осаждения 4 и 5 минут соответственно, возникает узкая полоса поглощения в области 610–620 нм. Известно, что для оксида меди (I) характерно поглощение в диапазоне 600–700 нм, однако рентгеноструктурный анализ показал, что в полученных образцах не наблюдается присутствия этого оксида. Также следует отметить значительное уширение полосы, характерной для ППР, образца нанокompозита медь/ПК/КЭС (111). Это может быть связано с комбинацией ППР и поглощением, обусловленным межзонными электронными переходами в меди [26]. Для выяснения причин возникновения полосы поглощения на 610–620 нм, обратимся к СЭМ фотографиям на вставке в рисунок 7. Снимки свидетельствуют об изменениях структуры образцов, полученных при длительных временах осаждения меди, обусловленных добавлением спирта в раствор. Островки меди расположены более плотно. Кроме того, количественная оценка размеров островков меди в таких образцах показала их бимодальное распределение. В случае такого распределения происходит расщепление ППР, которое заключается в том, что близко с основной широкой полосой поглощения появляется очень узкая дополнительная полоса поглощения.

Следует отметить, что расщепление ППР не было обнаружено на спектрах образцов, на которые медь осаждалась в бесспиртовом растворе максимальное время, независимо от ориентации исходных подложек. На спектре образца, выдержанного в спиртовом

растворе в течение 4 минут, наблюдается узкий провал на длине волны 616 нм. Для данного образца поверхность представляла собой почти сплошную мелкозернистую пленку, а поверхность образца, выдержанного в бесспиртовом растворе, являлась более неоднородной и имела меньшую степень покрытия. Рассмотрим спектры отражения образцов, полученных на основе пластин кремния с ориентацией (111) в спиртовом и бесспиртовом растворе при времени осаждения 4 минуты. На спектре отражения образца, выдержанном в спиртовом растворе, наблюдается провал на длинах волны 616–620 нм. Поверхность данного образца характеризовалась наличием частиц двух размерных групп, условно называемых «агломераты» и «слившиеся частицы» (размер «агломератов» колеблется около 70 нм, а средний размер «слившиеся частицы» – около 30 нм), в отличие от образца, выдержанного в бесспиртовом растворе, поверхность которого представляла собой сплошную крупнозернистую пленку, состоящую из достаточно крупных агломератов, не имеющих явную огранку, средний размер которых составляет около 60 нм. Можно сказать, что структура поверхности, состоящая из групп частиц разного размера, ведет к расширению провала, вызванного ППР.

Исходя из результатов исследований по выявлению взаимосвязи формы спектров отражения с механизмом роста пленок меди, обнаружено, что наличие спирта в растворе и увеличение времени осаждения до 5 минут приводит к появлению провала на спектрах отражения в области 610–620 нм, вызванного ППР. Отмечается, что формирование крупных агломератов меди с огранкой, приводит к заметному изменению формы и глубины провала. Предположительно, в случае формирования крупных агломератов происходит локализация поверхностных плазмонов на остриях, образованных пересечением граней и направленных перпендикулярно поверхности образца. Это является дополнительной составляющей в усилении электромагнитного поля.

Исходя из описанного выше, наиболее выраженные плазмонные свойства продемонстрировали образцы нанокompозитных структур, изготовленных на подложках КЭС-0,01 с ориентацией (111), с временем осаждения 5 минут.

Выводы

Установленные закономерности химического контактно-обменного осаждения меди на ПК из водных и спиртовых растворов сернокислой меди и фтористоводородной кислоты позволили разработать методику формирования нанокompозитов медь/ПК с требуемыми структурными параметрами. Определено влияние типа исходной кремниевой подложки, состава раствора для осаждения меди и режимов осаждения меди в ПК на структурные свойства нанокompозитов. Установлено, что медь осаждается в ПК в виде поликристаллической зернистой пленки. При этом размерами островков меди и расстоянием между

ними можно управлять, варьируя условиями изготовления нанокмпозитов.

Изучение оптических свойств сформированных нанокмпозитов позволило определить оптимальные условия их изготовления, при которых обеспечиваются наиболее сильные плазмонные свойства. Определено, что максимальное поглощение на длинах волн, соответствующих ППР, достигается при осаждении меди на ПК, сформированный на пластинах кремния КЭС-0,01 (111), из спиртосодержащего раствора в течение 4 минут.

Таким образом, полученные нанокмпозитные структуры медь/ПК перспективны для использования в качестве функциональных материалов для устройств электроники и фотоники, например, антиотражающих покрытия солнечных элементов с усиленным поглощением электромагнитного излучения видимого диапазона и сенсоров, эксплуатирующих эффект ППР.

Благодарности

Исследования выполнены в рамках грантового проекта АР23487881 «Синтез и исследование адгезионно прочных многослойных наноструктур из широкозонных полупроводников на модифицированном пористом кремнии для солнечных элементов и фотодетекторов» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., and Hasse G. Formation and application of porous silicon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2002. – V. 39. – No. 4. – P. 93–141. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00090-6)
2. Herino R., Bomchil G., Barla K., Bertrand C., and Ginoux J.L. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // *Journal of the electrochemical society*. – 1987. – V. 134. – No. 8. – P. 1994. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>
3. Watanabe Y., Arita Y., Yokoyama T., and Igarashi Y. Formation and properties of porous silicon and its application // *Journal of the Electrochemical society*. – 1975. – V. 122. – No. 10. – P. 1351. <https://doi.org/10.1149/1.2134015>
4. Imai K. A new dielectric isolation method using porous silicon // *Solid-state electronics*. – 1981. – V. 24. – No. 2. – P. 159–164. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(81\)90012-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(81)90012-5)
5. Fauchet P. M. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon // *Journal of luminescence*. – 1996. – V. 70. – No. 1-6. – P. 294–309. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)82860-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)82860-2)
6. Cullis A. G., Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon // *Nature*. – 1991. – V. 353. – No. 6342. – P. 335–338. <https://doi.org/10.1038/353335a0>
7. Bomchil G. et al. Porous silicon: material properties, visible photo-and electroluminescence // *Applied surface science*. – 1993. – V. 65. – P. 394–407. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90692-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90692-5)
8. Bondarenko V.P., Dorofeev A.M., Kazuchits N.M. Optical waveguide based on oxidized porous silicon // *Microelectronic Engineering*. – 1995. – V. 28. – No. 1–4. – P. 447–450.
9. Loni A. et al. Porous silicon multilayer optical waveguides // *Thin solid films*. – 1996. – V. 276. – No. 1–2. – P. 143–146. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08075-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08075-9)
10. Balucani M. et al. Porous silicon technology, a breakthrough for silicon photonics: From packaging to monolithic integration // *2014 IEEE 64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. – IEEE, 2014. – P. 194–202. <https://doi.org/10.1109/ECTC.2014.6897288>
11. Canham L. T. et al. Silicon as an active biomaterial // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1996. – V. 452. – P. 579. <https://doi.org/10.1557/PROC-452-579>
12. Low S.P., Voelcker N.H., Canham L.T., and Williams K.A. The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – No. 15. – P. 2873–2880. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.02.008>
13. Menna P., Di Francia G., La Ferrara V. Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1995. – V. 37. – No. 1. – P. 13–24. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)00193-6](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)00193-6)
14. Granitzer P., Rumpf K. Porous silicon—a versatile host material // *Materials*. – 2010. – V. 3. – No. 2. – P. 943–998. <https://doi.org/10.3390/ma3020943>
15. Dolgyi A. et al. Electrochemical deposition of Ni into mesoporous silicon // *ECS Transactions*. – 2012. – V. 41. – No. 35. – P. 111. <https://doi.org/10.1149/1.3699385>
16. Lu L., Shen Y., Chen X., Qian L., and Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper // *Science*. – 2004. – V. 304. – No. 5669. – P. 422–426. <https://doi.org/10.1126/science.1092905>
17. Khinevich N., Zavatski S., Kholyavo V., and Bandarenka H. Bimetallic nanostructures on porous silicon with controllable surface plasmon resonance // *The European Physical Journal Plus*. – 2019. – V. 134. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12567-4>
18. Indhu A. R., Dharanya C., Dharmalingam G. Plasmonic copper: Ways and means of achieving, directing, and utilizing surface plasmons // *Plasmonics*. – 2024. – V. 19. – No. 3. – P. 1303–1357. <https://doi.org/10.1007/s11468-023-02034-1>
19. Hans M., Mathews S., Mücklich F., and Solioz M. Physicochemical properties of copper important for its antibacterial activity and development of a unified model // *Biointerphases*. – 2016. – V. 11. – No. 1. <https://doi.org/10.1116/1.4935853>
20. Chatterjee A. K., Chakraborty R., Basu T. Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2014. – V. 25. – No. 13. – P. 135101. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135101>
21. Bandarenka H., Redko S., Nenzi P., Balucani M., and Balucani M. Optimization of chemical displacement deposition of copper on porous silicon // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V. 12. – No. 11. – P. 8725–8731. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6470>
22. Lazarouk S. et al. Visual determination of thickness and porosity of porous silicon layers // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 297. – No. 1–2. – P. 97–101. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09430-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09430-8)

23. Kumavat P.P., Baviskar P.K., Sankapal B.R., and Dalal D.S. Facile synthesis of D- π -A structured dyes and their applications towards the cost effective fabrication of solar cells as well as sensing of hazardous Hg (ii) // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – No. 108. – P. 106453–106464. <https://doi.org/10.1039/C6RA18712A>
24. Liu P., Wang H., Li X., Rui M., and Zeng H. Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media // Rsc Advances. – 2015. – V. 5. – No. 97. – P. 79738–79745. <https://doi.org/10.1039/C5RA14933A>
25. Tugchin B. N. et al. Controlling the excitation of radially polarized conical plasmons in plasmonic tips in liquids // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – No. 58. – P. 53273–53281. <https://doi.org/10.1039/C6RA09341H>
26. Sun M., Wang A., Zhang M., Zou S., and Wang H. Interband and Intraband Hot Carrier-Driven Photocatalysis on Plasmonic Bimetallic Nanoparticles: A Case Study of Au–Cu Alloy Nanoparticles // ACS Nanoscience Au. – 2024. – V. 4. – No. 5. – P. 360–373. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.4c00035>

НАНОКОМПОЗИТТІК ҚАБЫҚШАЛАРДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ҮШІН КЕУЕКТІ КРЕМНИЙГЕ МЫСТЫ ХИМИЯЛЫҚ БАЙЛАНЫС-АЛМАСУ АРҚЫЛЫ ТҮНДЫРУ

**А. В. Бондаренко¹, А. К. Даулетбекова², А. А. Бурко¹, Д. Д. Лапутько¹, А. А. Шпель¹, В. М. Кошкарлова¹,
А. Т. Акилбеков², Д. А. Джунисбекова^{2*}, А. А. Абдрахметова², З. К. Баймуханов²**

¹ *«Қолданбалы плазмоника» зертханасы, Беларусь мемлекеттік информатика және радиоэлектроника университеті, Минск, Беларусь*

² *«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан*

** Байланыс үшін E-mail: diana911115@gmail.com*

Кеуекті кремнийге жұқа мыс қабықшаларының химиялық байланыс-алмасу тұндыру заңдылықтары зерттелді. Мысты тұндыру үшін фторсутекті қышқылы қосылған мыс күкірт қышқылының сулы және сулы-спирттік ерітінділері пайдаланылды. Тұндыру процесінің кинетикасын бақылауға және кремний төсенішінде жақсы адгезиясы бар жылтыр мыс қабықшаларын алуға мүмкіндік беретін ерітінді компоненттерінің концентрацияларының оңтайлы қатынасы анықталды.

Мыстың кеуекті кремнийге микро және нанометр өлшемді түйіршіктерден тұратын қабықша түрінде тұндырылатыны анықталды. Мыстың орау тығыздығы мен түйіршік өлшемі тұндыру уақытымен де, кеуекті кремнийдің кеуек диаметрімен де анықталады. 10%-ға дейінгі кеуектілік кезінде мыс түйіршіктерінің туындауы кеуекті кремний матрицасының кремний нанокристаллиттерінің төбесінде ғана болатыны көрсетілген. Кеуектіліктің жоғарылауы кеуек арналарының ішкі бетінде және кремний нанокристаллиттерінің төбесінде мыс түйіршіктерінің бір мезгілде туындауына әкеледі. Нанокөмірдік қабықшалардың шағылысу спектрлері тіркелді. Беттік плазмондық резонанстың әсерінен болатын жұтылу жолағының максималды интенсивтілігі, құрамында спирті бар ерітіндіден, КЭС-0,01 (111) пластинасында пайда болған, кеуекті кремнийге 5 минут аралығында тұндырылған қабықшаларға тән екені анықталды. Осылайша, кеуекті қабаттың кеуек өлшемдерін және тұндыру жағдайларын өзгерту арқылы, электроника мен фотоникада функционалды наноматериалдар ретінде пайдалануға перспективті болатын, кремний және мыстан жұқа қабықшалы нанокөмірдік құрылымдардың әртүрлі түрлерін алуға болады.

Түйін сөздер: кеуекті кремний, химиялық байланыс-алмасу тұндыруы, мыс нанобөлшектері, беттік плазмондық резонанс, нанокөмірдік қабықшалар.

CHEMICAL CONTACT-EXCHANGE DEPOSITION OF COPPER ON POROUS SILICON TO FORM NANOCOMPOSITE FILMS

**H. Bandarenko¹, A. Dauletbekova², A. Burko¹, D. Laputsko¹, A. Shapel¹, V. Koshkarova¹,
A. Akilbekov², D. Junisbekova^{2*}, A. Abdrakhmetova², Z. Baimukhanov²**

¹ *Laboratory of Applied Plasmonics, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

² *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: diana911115@gmail.com*

The regularities of chemical contact-exchange deposition of thin copper films on porous silicon are investigated. Aqueous and aqueous-alcoholic solutions of copper sulfate with hydrofluoric acid additives are used for copper deposition. The optimal ratio of solution component concentrations is determined, which allows controlling the kinetics of the deposition process and obtaining shiny copper films with good adhesion to the silicon substrate. It is established that copper is deposited on porous silicon in the form of a film consisting of micro- and nanometer-sized grains. The packing density and the size of copper grains are determined by both the deposition time and the pore diameter of porous silicon. It is

shown that at a porosity of up to 10%, copper grains nucleate only on the vertices of silicon nanocrystallites of the porous silicon matrix. An increase in porosity leads to the simultaneous nucleation of copper grains on the inner surface of the pore channels and the vertices of silicon nanocrystallites. Reflection spectra of nanocomposite films were recorded. It was found that the maximum intensity of the absorption band, caused by surface plasmon resonance, is characteristic of a film deposited for 5 min. from an alcohol-containing solution on porous silicon, which was formed on the silicon wafer of n-type with resistivity 0.01 and orientation (111). Thus, by varying the pore sizes of the porous layer and the deposition conditions, it is possible to manufacture various types of thin-film nanocomposite structures from silicon and copper, promising for use as functional nanomaterials in electronics and photonics.

Keywords: *porous silicon, chemical contact-exchange deposition, copper nanoparticles, surface plasmon resonance, nanocomposite films.*